

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

**MARTIN ANDERBRANDT
PRIMARY EXAMINER
GROUP 1-00**

PUBLICATION NUMBER : 03249685
PUBLICATION DATE : 07-11-91
APPLICATION DATE : 27-02-90
APPLICATION NUMBER : 02048622

APPLICANT : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL;

INVENTOR : NAGATA AKIRA;

INT.CL. : G03H 1/02 G03F 7/027

TITLE : HOLOGRAM RECORDING MATERIAL FOR LONG WAVELENGTH REGION LASER LIGHT

ABSTRACT : PURPOSE: To make improvement in preservable stability by making combination use of methylene blue and triethanol amine as a photopolymn. initiator.

CONSTITUTION: This hologram recording material is constituted of allyl diglycol carbonate, 2, 2-bis[3, 5-dibromo-4-(2-methacryloyloxyethoxy)phenyl]propane and the photopolymn. initiator. The methylene blue and triethanol amine are used in combination as the photopolymn. initiator. The polymerized compsn. which is high in refractive index in the part of a large light quantity and is conversely low in refractive index in the part of a small light quantity is formed when interference patterns are exposed to this hologram recording material. The interference patterns are recorded in real time by refractive modulation as the reflection of the compsn. distribution corresponding to the light quantity. The recording is stably maintained over a long period of time in this way.

COPYRIGHT: (C) JPO

L3 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 1999 JPO and Japio
 AN 91-249685 JAPIO
 TI HOLOGRAM RECORDING MATERIAL FOR LONG WAVELENGTH REGION LASER LIGHT
 IN ICHIHASHI TAICHI; TANIGAWA HIDEO; NAGATA AKIRA
 PA AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL, JP (GO 000114)
 PI JP 03249685 A 19911107 Heisei
 AI JP 90-48622 (JP02048622 Heisei) 19900227
 SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Unexamined Applications, Section: P, Sect.
 No.

1307, Vol. 16, No. 46, P. 96 (19920205)
 IC ICM (5) G03H001-02
 ICS (5) G03F007-027
 CC 29.2 PRECISION INSTRUMENTS - Optical equipment
 29.1 PRECISION INSTRUMENTS - Photography and cinemaphotography
 CT R002 COMMON - Laser
 R009 COMMON - Holography
 AB PURPOSE: To make improvement in preservable stability by making
 combination use of methylene blue and triethanol amine as a
 photopolymn.
 initiator.
 CONSTITUTION: This hologram recording material is constituted of allyl
 diglycol carbonate, 2, 2-bis(3, 5-dibromo-4-(2-
 methacryloyloxyethoxy)phenyl)propane and the photopolymn. initiator.
 The
 methylene blue and triethanol amine are used in combination as the
 photopolymn. initiator. The polymerized compsn. which is high in
 refractive index in the part of a large light quantity and is
 conversely
 low in refractive index in the part of a small light quantity is
 formed
 when interference patterns are exposed to this hologram recording
 material. The interference patterns are recorded in real time by
 refractive modulation as the reflection of the compsn. distribution
 corresponding to the light quantity. The recording is stably
 maintained
 over a long period of time in this way.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-249685

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)11月7日

G 03 H 1/02
G 03 F 7/027

5 0 2

8106-2H
9019-2H

審査請求 有 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 長波長域レーザー光用ホログラム記録材料

⑰ 特 願 平2-48622

⑱ 出 願 平2(1990)2月27日

⑲ 発 明 者 市 橋 太 一 大阪府豊能郡豊能町光風台3-3-16

⑲ 発 明 者 谷 川 英 夫 大阪府池田市伏尾台3-8-28

⑲ 発 明 者 永 田 章 大阪府豊能郡豊能町東ときわ台4-6-13

⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉑ 指定代理人 工業技術院 大阪工業技術試験所長

明 細 書

1. 発明の名称

長波長域レーザー光用ホログラム記録材料

2. 特許請求の範囲

アリルジグリコールカーボネート、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパン、及び光重合開始剤からなるホログラム記録材料において、該光重合開始剤としてメチレンブルー及びトリエタノールアミンを併用することの特徴とする長波長域レーザー光用ホログラム記録材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はホログラム記録材料に関し、特に長波長域レーザー光によってホログラムを記録する材料に関する。

〔従来の技術〕

ホログラフィーは一種の写真技術ともいえ、可干渉性のレーザー光を用いて記録と再生を行

う技術である。通常、レーザー光を2光束に分割し、その一方を物体に照射して、反射、散乱光(物体光)をとりだし、もう一方のレーザー光(参照光)と干渉させて生じた干渉縞を乾板等の記録材料に光強度分布として記録する。このように記録した乾板をホログラムというが、そこには光波の振幅と位相情報が記録されている。したがって、これに再生光を照射すると、立体的な物体像が再現されることになる。

これまで、記録材料としては、銀塩感光材料や重クロム酸ゼラチンが比較的良く使用されていた。しかし、前者は回折効率及び解像力が低く、後者はそれらは共に高いけれども未露光乾板の保存性が悪く、現像定着処理が煩雑である等の欠点を有していた。そこで、回折効率及び解像力が共に高く、乾板の保存性及び現像定着処理が不要か、或は簡単で、しかもホログラム記録がリアルタイムで行える記録材料が強く求められていた。本発明者等はこの要望に応じて、特願平1-172635号「ホログラム記録方法」を

既に提案した。

〔発明が解決しようとする課題〕

ホログラム記録材料の分光感度特性として、He-Ne レーザー（波長633nm）、Arレーザー（波長515、488nm）等の長波長域レーザー光に感じることが、実用上必要である。そのため、ホログラム記録材料中の光重合開始剤は長波長域の光に対して感応するように選択されるのが常である。本発明者等は特願平1-172635号において「アリルジグリコールカーボネートと2,2-ビス（3,5-ジブロモ-4-（2-メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル）プロパン」をベースとするモノマー混合物を用い、光重合開始剤を配合したが、従来の光重合開始剤では感光波長面で制約があった。一般に、光重合開始剤として要求されるのは①該モノマー混合物と相溶性がよいこと、②記録後の透明性がよいこと、③長波長光に感じることなどであり、したがって、これらの要求を満たし、かつ、回折効率及び解像力が共に高く、乾板の保存性及び現

像定着処理が不要か、或は簡単で、しかもホログラム記録がリアルタイムで行える記録材料の出現が課題である。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は長波長域のレーザー光で重合開始できる光重合開始剤につき鋭意研究を重ねた結果、長波長域のレーザー光に感じるものとして、色素とアミン化合物からなる2成分系開始剤を用いると、前記課題をも解決できることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明はアリルジグリコールカーボネート、2,2-ビス（3,5-ジブロモ-4-（2-メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル）プロパン、及び光重合開始剤からなるホログラム記録材料において、該光重合開始剤としてメチレンブルー及びトリエタノールアミンを併用することを特徴とするホログラム記録材料に関する。

本発明のホログラム記録材料に用いられるアリルジグリコールカーボネート（主剤）は分子

中に2個のアリル基を持つ。光重合は起こりにくく、従って低反応性モノマーとして働く。これを単独重合したポリマーは約1.5の屈折率を示す。また、2,2-ビス（3,5-ジブロモ-4-（2-メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル）プロパン（副剤）は分子末端に2個のメタクリル基を持つ。光重合性に富んだ高反応性モノマーとして働き、この単独重合ポリマーは約1.6前後の屈折率を示す。主剤と副剤の配合量は、重量比で3：7～7：3の範囲で使用するのが好ましい。この範囲外であると記録時に回折効率の高いものが得られにくい。

光重合開始剤としてのメチレンブルーとアミンの組合せは、既に、アクリルアミドの光重合に適用されたホログラム記録に有効なることが知られている（S. Calixto, Applied Optics, 26、3904(1987)）。しかし、得られたホログラムが時間経過と共に消去しやすいなど安定性に難がある。本発明で用いるメチレンブルー及びトリエタノールアミンは、アリルジグリコールカー

ボネート及び2,2-ビス（3,5-ジブロモ-4-（2-メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル）プロパン等のモノマーを光重合開始して、安定性のあるホログラムをつくる。その使用量は、相溶性よく均一混合することや硬化皮膜物性、感度を考慮して、モノマー全量に対してメチレンブルー0.3～10wt%及びトリエタノールアミン0.3～20wt%程度が適当である。この光重合開始剤は、特に波長633nmのレーザー光に感受性が優れている。

これら以外に、前記の主剤と副剤の混合物の粘度を調節し、さらに相溶性をよくするために、スチレン、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどの常温で液体の光重合性モノマーを、主剤と副剤の合計量と同量程度まで加えてもよい。この添加によって生じた記録膜の性質が改良できる利点もある。また、少量の有機溶媒、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、エチルアルコール等も同様の目的で0.5

～20wt%加えてもよい。

本発明の記録材料を用いるホログラムの作製は、一般によく知られた方法と同様にしてできる。

(作 用)

本発明のホログラム記録材料に干渉パターンを露光すると、まず、光量の多い部分で、メチレンブルー及びトリエタノールアミンが長波長域の光に感応してラジカルを発生し、高反応性モノマーが優先して重合し体積収縮を来す。次に、モノマーの拡散によって、結果的には、高反応性モノマーは光量の多い部分へ、低反応性モノマーは光量の少ない部分へと移動した形で重合がさらに進む。一方、光量の少ない部分でも光量の多い部分に比べて少しの遅れは生じるが重合は進行する。これは低反応性モノマーの分子中にアシル基が2個含まれること及び少量の臭素含有芳香族モノマーの共存下でアシル基の重合が促進されることによってもたらされる。これらの結果、光量の多い部分は屈折率の高い、

逆に光量の少ない部分は屈折率の低い重合組成物となり、光量に応じた組成分布の反映として干渉パターンが屈折率変調によりリアルタイムに記録できる。この結果、長期間にわたって安定に保たれ、かつ、屈折率変調型の高回折効率をもつホログラムが得られる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

アリルジグリコールカーボネート20.0g、2,2-ビス〔3,5-ジブロモ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル〕プロパン25.0g、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート20.0g、メチレンブルー0.3g及びトリエタノールアミン9.5g、からなる光重合組成物を調製した。これを50×60×1.5mmの2枚のガラス板間に厚みが十数μmになるようにはさみ、ホログラム記録用乾板を作成した。次にHe-Neレーザー(波長633nm)を使用して干渉パターンをつくり乾板を露光したところ

(露光量は350mJ/cm²)、この操作のみで、数秒から数分で干渉パターンが光重合により再現性よく記録できた。この記録用乾板を用いると、現像や定着の操作は不要であり、生じたホログラムは安定に保たれた。なお、回折効率は50%、分解能は3000本/mm以上であった。このホログラムは、時に薄い青色を呈することもあるが、自然光またはUV光の全面露光で容易に脱色され、可視部にほとんど吸収のない透明体となり、しかも、記録は安定に保たれる。

実施例 2

アリルジグリコールカーボネート10.0g、2,2-ビス〔3,5-ジブロモ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル〕プロパン12.0g、ペンタエリスリトールトリアクリレート10.0g、メチレンブルー0.3g及びトリエタノールアミン4.8gからなる光重合組成物を調製した。これを50×60×1.5mmの2枚のガラス板間に厚みが数μmになるようにはさみ、ホログラム記録用乾板を作成した。次にHe-Neレー

ザー(波長633nm)を使用して干渉パターンをつくり乾板を露光したところ(露光量は300mJ/cm²)、数秒から数分で干渉パターンが光重合により記録できた。生じたホログラムの性能は、回折効率が35%、分解能が3000本/mm以上と良好で可視部に吸収のない透明体であった。

(発明の効果)

このホログラム記録材料は、長波長域のレーザー特に633nm光に感受性があり、現像定着処理は不要で、後処理を要する場合にも極めて簡便にできる。生じたホログラムは回折効率及び解像力が高く、保存安定性がよく、しかも透明性に優れているので、透過型ホログラムに適用できる。

特許出願人 工業技術院長 杉 浦 賢
指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所長
小見山 亨